

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64167

(P2003-64167A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 G 63/199		C 0 8 G 63/199	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD 4 J 0 2 9
// C 0 8 L 67:02		C 0 8 L 67:02	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-252456(P2001-252456)

(22) 出願日 平成13年8月23日(2001.8.23)

(71) 出願人 000000952

カネボウ株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71) 出願人 596154239

カネボウ合繊株式会社

大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号

(72) 発明者 川辺 雅之

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
繊株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 ポリエチレンテレフタレート樹脂よりも耐衝撃性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂およびそれからなる押出成形品および射出成形品を提供する。

【解決手段】 テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、10～90モル%の2-メチル-1,3-プロパンジオールと、10～90モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールからなりガラス転移温度が50℃以上である樹脂。テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、10～90モル%の2-メチル-1,3-プロパンジオールと、10～90モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールからなりガラス転移温度が50℃以上であることを特徴とするポリエステル樹脂からなる成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、10～90モル%の2-メチル-1, 3-プロパンジオールと、10～90モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールをジオール成分とするポリエステルであって、該ポリエステルのガラス転移温度が50℃以上であることを特徴とするポリエステル樹脂。

【請求項2】 テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、10～90モル%の2-メチル-1, 3-プロパンジオールと、10～90モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールからなるポリエステルであって、該ポリエステルのガラス転移温度が50℃以上であることを特徴とするポリエステル樹脂からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、押出成形品および射出成形品に用いられるポリエステル樹脂に関し、さらに詳しくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂よりも耐衝撃性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂およびそれからなる押出成形品および射出成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以下PETと記す）に代表されるポリエステル樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性、耐薬品性を有するためにボトル、フィルム、シート、繊維として広く使用されている。また、優れた透明性に注目して、波板やチューブなどの押出成形品や化粧品容器、ビールグラス、日用雑貨などの射出成形品として利用する試みがなされている。しかしながら、一般的なPET樹脂は耐衝撃性に劣り割れやすく、耐衝撃性を要望される押出成形品や射出成形品などの用途には用いることができない。

【0003】一方、代表的な耐衝撃性を有する樹脂として軟質ポリ塩化ビニル樹脂が挙げられる。軟質ポリ塩化ビニル樹脂は、柔軟性、透明性、耐熱性、成形性に優れた樹脂として、シート、フィルム、チューブなどの押出成形品として広く利用されている。しかし、この優れた特性とは別に、材料内に塩素を多量に含んでいることからごみ焼却時のダイオキシン発生源として問題視されており、さらに耐衝撃性を持たせるために多量に添加されるフタル酸エステルをはじめとする可塑剤に対しても環境ホルモンとしての作用が疑われている。

【0004】軟質塩化ビニル樹脂に代わる耐衝撃性樹脂として、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂がある。これらの樹脂は耐衝撃性に優れたものの、押出成形品や射出成形品に要求される透明性が得られない。

【0005】また、特開昭57-192452号公報や特開平3-252419号公報には、ダイマー酸またはダイマージョールを共重合した耐衝撃性を有するポリエ

ステル樹脂が提案されているが、長鎖の脂肪族化合物を使用することによる耐熱性の低下は避けられない。

【0006】本発明者らは、耐衝撃性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂の開発に取り組み、テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、2-メチル-1, 3-プロパンジオールと、1, 4-シクロヘキサジメタノールをジオール成分として用いることにより耐衝撃性に優れた透明耐熱ポリエステル樹脂が得られることを発見し本発明に到達した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、耐衝撃性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂およびそれからなる成形品を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、10～90モル%の2-メチル-1, 3-プロパンジオールと、10～90モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールをジオール成分とするポリエステル樹脂によって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステル樹脂の酸成分は主としてテレフタル酸を用いるが、少量の他のジカルボン酸成分を用いる事もできる。具体的には、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を使用することもできるが、ジカルボン酸成分全体の50モル%未満であることが好ましい。

【0010】本発明のポリエステル樹脂は、10～90モル%の2-メチル-1, 3-プロパンジオールと、10～90モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールをジオール成分として用いる。ジオール成分の組成は、好ましくは50～70モル%の2-メチル-1, 3-プロパンジオールと、30～50モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールである。1, 4-シクロヘキサジメタノールの量が10モル%より少ない場合は、得られるポリエステル樹脂の耐熱性および耐衝撃性が不十分となり、90モル%より多い場合は結晶化速度が速くなるために得られるポリエステル樹脂成形品の透明性が低下する。

【0011】本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、2-メチル-1, 3-プロパンジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノールとを主成分とする原料を、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有化合物を触媒とし

て、エステル化反応工程、液相重縮合反応工程、必要に応じて固相重縮合反応工程により製造される。

【0012】エステル化反応工程は、240～280℃の温度で、20～300kPaの圧力において行われる。この際、テレフタル酸とジオール成分とのエステル化反応によって生成した水のみ系外に放出される。このエステル化反応工程において、塩基性化合物を少量添加した場合、副反応生成物の少ないポリエステルが得られる。このような塩基性化合物として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの4級アミンなどが挙げられる。

【0013】液相重縮合反応工程は、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有化合物触媒の存在下、250～300℃の温度で、13.3～665Paの減圧下において行われる。液相重縮合反応工程では、上記エステル化反応工程において得られたテレフタル酸とジオール成分との低次縮合物から、未反応のジオール成分を系外に留去させる。

【0014】本発明で用いられる重縮合反応触媒としては、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酒石酸アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、テトラブチルチタネートなどのチタン化合物、酢酸スズなどのスズ化合物、酢酸亜鉛などの亜鉛化合物が挙げられる。中でも、重合反応速度の点でチタン化合物が好ましい。重縮合反応触媒は、所定触媒濃度の水溶液または2-メチル-1,3-プロパンジオール溶液として添加される。

【0015】重縮合反応触媒の添加量は、得られるポリエステル樹脂の酸成分1モルに対して 1×10^{-3} ～ 1×10^{-2} モルの量であることが、重縮合反応速度の点から好ましい。

【0016】液相重縮合反応工程において、ポリエステル樹脂の熱分解などの副反応を防止するために安定剤を添加しても良い。安定剤としては、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリフェニルリン酸などのリン酸エステル、亜リン酸、ポリリン酸などのリン化合物、ヒンダードフェノール系の化合物などが挙げられる。

【0017】安定剤の添加量は、得られるポリエステル樹脂の酸成分1モルに対して 1×10^{-3} ～ 1×10^{-2} モルの量であることが、熱分解防止効果および重縮合反応速度の点から好ましい。

【0018】本発明の液相重縮合反応工程で得られるポリエステル樹脂の極限粘度は、0.40～0.90dl/gである。

【0019】本発明のポリエステル樹脂は、DSC（示

差走査熱量計）を用いて昇温速度10℃/分にて測定したガラス転移温度が50℃以上のものである。ガラス転移温度が50℃より低い場合は、得られる成形品の耐熱性が不十分である。

【0020】本発明のポリエステル樹脂は、密度が1.30g/cm³以下のものであることが好ましい。密度がこの範囲にあることで、結晶化しにくく透明性に優れたポリエステル樹脂成形品が得られるために好ましい。

【0021】本発明のポリエステル樹脂は、公知の方法によって押出成形品および射出成形品に成形される。例えば、シート押出成形品は、ポリエステル樹脂をペント付シート押出成形機に供給し、樹脂の熔融温度において所定のTダイからシート上に押し出し、冷却ロールにより冷却固化することにより得られる。また、射出成形品は、ポリエステル樹脂を乾燥により水分率を100ppm以下とした後射出成形機に供給し、樹脂の熔融温度において所定形状の金型に射出成形し、金型内で冷却固化することにより得られる。

【0022】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂は、耐衝撃性に優れており、かつ透明性と耐熱性を有するために押出成形品および射出成形品として広く使用することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。各物性の測定および評価は下記の方法に従った。

【0024】(1) 極限粘度(IV)

ポリエステル樹脂をフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)の混合液に溶かし、自動粘度測定装置(柴山科学製 SS-270LC)を用いて20℃にて測定した。

【0025】(2) ガラス転移温度

パーキンエルマー社製DSC(示差走査熱量計)を用いて、昇温速度10℃/分にて測定した。

【0026】(3) ポリエステル構成成分の定量(NMR測定)

ポリエステル樹脂をトリフルオロ酢酸とクロロホルムの1:1(重量比)混合溶液に溶解し、テトラメチルシランを標品として混合して、バリアン社製FT-NMR(型式300MG)を用いて測定した。

【0027】(4) 柔軟性(曲げ弾性率)

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、巾6.0±0.4mm、高さ13.0mm、長さ130mmの曲げ試験片に溶融成形し、曲げ試験機(オリエンテック社製テンシロン型式RTM-500)によりJIS K 7171に準じて測定した。

○: 曲げ弾性率2.5MPa未満

×: 曲げ弾性率2.5MPa以上

【0028】(5) 透明性(プレートヘーズ)

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、厚み7mmの平板

10

20

30

40

50

プレートに熔融成形し、ヘーズメーター（日本電色社製
ヘーズメーター300A）によりJIS K7105
に準じて測定した。

○：ヘーズ1.0%未満

×：ヘーズ1.0%以上

【0029】（6）耐熱性（熱変形温度）

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、巾6.0±0.4
mm、高さ13.0mm、長さ130mmの曲げ試験片
に熔融成形し、荷重たわみ温度試験機（東洋精機製作所
製 ヒートデストーションテスタ 型式S3-MH）に
よりJIS K7207に準じて測定した。（昇温速度
120℃/時間、荷重0.451MPa）

○：熱変形温度40℃以上。

×：熱変形温度40℃未満。

【0030】（7）耐衝撃性（アイゾット衝撃強度）

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、厚さ6.35mm
のノッチ付アイゾット衝撃試験片に熔融成形し、アイゾ
ット衝撃試験機（上島製作所製 UF インパクトテスタ*

*一）によりJIS K7110に準じて測定した。

【0031】実施例1～6、比較例1～4

ポリエステルの製造工程

ステンレス製オートクレーブに表1～3に示した所定量
のジカルボン酸成分とグリコール成分を、グリコール成
分が酸成分に対してモル比1.2となるように仕込み、
250℃、300kPaにてエステル化反応を行った。
エステル化反応終了後、所定量のチタニウムテトラブ
トキシドを重縮合触媒として加え、285℃、133Pa
の減圧下で重縮合反応を行なった。チタニウムテトラブ
トキシドは2重量%のグリコール溶液として添加した。
重縮合反応後のポリエステルはガット状に押出した後、
水中カッターを用いて切断した。得られたポリエステル
樹脂のNMRによって解析した組成および物性評価結果
を表1～表3に示す。

【0032】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ジカルボン酸 (モル%)	TPA	100	100	100	80
	NDCA	0	0	0	20
ジオール (モル%)	MPD	30	50	70	70
	CHDM	70	50	30	30
粘度 (dl/g)		0.70	0.73	0.75	0.74
密度 (g/cm ³)		1.22	1.23	1.25	1.27
ガラス転移温度 (℃)		70	64	56	65
透明性	ヘーズ (%)	0.6	0.8	0.6	0.7
	○	○	○	○	○
柔軟性	弾性率 (MPa)	2.05	2.20	2.35	2.45
	○	○	○	○	○
耐熱性	熱変形温度 (℃)	55	50	45	50
	○	○	○	○	○
耐衝撃性	アイゾット 衝撃値 ノッチあり (J/m)	200	100	60	40

【0033】

【表2】

		実施例5	実施例6
ジカルボン酸 (モル%)	TPA	100	100
	NDCA	0	0
ジオール (モル%)	MPD	10	90
	CHDM	90	10
粘度 (dl/g)		0.70	0.73
密度 (g/cm ³)		1.20	1.29
ガラス転移温度 (℃)		72	52
透明性	ヘーズ (%)	0.9	0.5
	○	○	○
柔軟性	弾性率 (MPa)	2.00	2.48
	○	○	○
耐熱性	熱変形温度 (℃)	60	40
	○	○	○
耐衝撃性	アイゾット 衝撃値 ノッチあり (J/m)	300	40

【0034】

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ジカルボン酸 (モル%)	TPA	100	100	100	100
	NDCA	0	0	0	0
ジオール (モル%)	MPD	5	95	100	0
	CHDM	95	5	0	100
粘度 (dL/g)		0.70	0.75	0.74	0.70
密度 (g/cm ³)		1.21	1.25	1.25	1.21
ガラス転移温度 (°C)		82	48	45	87
透明性	ヘーズ (%)	45.8	0.6	0.8	68.8
		×	○	○	×
柔軟性	弾性率 (MPa)	1.95	2.70	2.85	1.90
		○	×	×	○
耐熱性	熱変形温度 (°C)	70	35	30	75
		○	×	×	○
耐衝撃性	アイソット 衝撃値 ノッチあり (J/m)	N. B.	25	20	N. B.

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA45 AA82 AA86 AF23 AF30
 AF45 BA01 BB05 BB06 BC01
 BC04
 4J029 AA03 AB01 AC02 AD07 AD10
 AE01 BA04 BD07 CB06 HA01
 HB01 JF18 JF32 JF36 JF37
 JF47 KC02 KE03 KE05 KE12